Münster.1932.№ 15 Phil. Diss.

Chemie.

Gleichgewichtsuntersuchungen über Metallkarbide.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Fritz Kurzen

aus Warburg i. Westf.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1930.
Dekan: Herr Prof. Dr. Wätjen.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.

1932

Gedruckt in der Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)

57 67

Chemie.

Gleichgewichtsuntersuchungen über Metallkarbide.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westfalen

vorgelegt von

Fritz Kurzen

aus Warburg i. Westf.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1930.
Dekan: Herr Prof. Dr. Wätjen.
Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schenck.

1932

Gedruckt in der Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte, Emsdetten (Westf.)

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547410_0180

Einleitung.

Als St. Claire Deville 1856 bei Versuchen, Chromoxyd mit Kohlenstoff zu reduzieren, einen Körper fand, „der Glas wie Diamant schneidet", und Moissan bei seinen Arbeiten mit dem elektrischen Ofen zum ersten Male ein Wolframkarbid isolierte, da konnten beide Forscher noch nicht ahnen, daß diese Legierungen einmal eine erhebliche Bedeutung für das Wirtschaftsleben gewinnen würden. Die großartigen Leistungen der stahlverarbeitenden Industrien in den letzten Jahrzehnten, besonders seit Einführung der Schnelldrehstähle durch Taylor und White, sind nicht zuletzt auf die empirisch gewonnenen Erkenntnisse zurückzuführen, daß Zuschlag von Wolfram und Chrom zum Eisen dessen Eigenschaften ganz erheblich zu verbessern vermag. Neuerdings haben wir in den Wolframlegierungen: Thoran, Diamonite, Widia u. a. m. Werkzeugstoffe erhalten, die den älteren an Härte und Widerstandsfähigkeit bei weitem überlegen sind. Chrom- u. Wolframkarbide, und zwar als Komponenten fester Lösungen, sind die Träger der veredelnden Eigenschaften der genannten Werkstoffe.

Bevor die wissenschaftliche Forschung diese Feststellung machen konnte, hatte sie in zahlreichen Arbeiten nach den verschiedensten Methoden die Frage zu beantworten versucht: „In welchen Mengenverhältnissen und unter welchen Bedingungen vermögen die Metalle der 6. Gruppe des period. Systems der Elemente mit dem Kohlenstoff zu reagieren, und welche Rolle spielt bei diesen Umsetzungen eine gegenseitige Löslichkeit?"

Wie weit die Förderung dieses Problems gelungen ist, soll eine Uebersicht der bisherigen Arbeiten über den genannten Fragenkomplex zeigen.

Ältere Arbeiten.

Die Versuche von St. Claire Deville[1]), Debray[2]), Gautier und Hallopeau[3]) verdienen nur geschichtliches Interesse. Die erste eingehende Untersuchung über Chrom- u. Wolframkarbide machte Moissan[4]). Er unterschied 2 Chromkarbide, das Cr_4C, welches sich in Chromkohlenstoffschmelzen bei mittleren Temperaturen in Form goldgelber Nadeln bilde, und das stabile Cr_3C_2, welches bei höheren Temperaturen entstehe.

Nach O. Ruff u. Föhr[5]), welche das Chromkohlenstoffsystem analytisch und metallographisch untersuchten, tritt unterhalb 8,5% C in Chromkohlenstoffschmelzen nur das Karbid Cr_5C_2, nicht dagegen Cr_4C auf. Oberhalb 8,5% C vermuteten sie eine Verbindung Cr_2C, die sie rein aber nicht darstellen konnten, und fanden das von Moissan schon erwähnte Karbid Cr_3C_2 und oberhalb 13,3% C freien Kohlenstoff in Form von Graphit.

Die Ansichten K. Nischk's[6]) über die Karbide Cr_5C_2 und Cr_2C, welche, nur auf rein metallographische Beobachtungen gestützt, die sorgfältigen Untersuchungen Ruffs in Frage zu stellen suchten, können wohl durch dessen Arbeiten und Antwort[7]) als widerlegt gelten.

Röntgenographisch fanden A. Westgren und G. Phragmén mit Negresco[8]) zusammen mit Sicherheit des Karbid Cr_3C_2. Sie nahmen an, daß dem Karbid Cr_5C_2 die Formel Cr_7C_3 entspreche und identifizierten es mit dem von Moissan angegebenen Cr_4C. Außerdem vermuteten sie noch ein Karbid, das wahrscheinlich die Zusammensetzung Cr_4C habe.

---

[1]) St. Claire Deville, Ann. de Chim. et de Phys. 46 (1856), 200.
[2]) Debray, Ann. de Chim. et de Phys. 56 (1859) 408.
[3]) Gautier u. Hallopeau, C. r. 108 (1889) 1111.
[4]) H. Moissan, „d. elektr. Ofen", Verlag M. Krayn, Berl. S. 141, 194—195, C. r. 119 (1894) 185, C. r. 125 (1897), 841.
[5]) O. Ruff u. Th. Föhr, Zeitschr. anorg. u. allg. Chem. 104 (1918) 27—46.
[6]) K. Nischk, Zeitschr. Elektrochem. 29 (1923), 384—87.
[7]) O. Ruff, Zeitschr. Elektrochem. 29 (1923) 469—70.
[8]) A. Westgren u. G. Phragmén, The Journal of the Iron and Steel Institute 1. 1928. Vol. 117, 383.

Nach Abschluß vorliegender Arbeit veröffentlichten R. Kraiczek u. F. Sauerwald[9]) Untersuchungen über das Chromkohlenstoffsystem, bei deren Ausführung neben mikroskopischen Beobachtungen und Dichtemessungen zum ersten Male die thermische Analyse herangezogen wurde. Bezüglich der Karbide Cr_4C, Cr_3C_2 und vorläufig Cr_5C_2 deckt sich ihr Befund mit dem Ergebnis der Ruff'schen Arbeiten. Das Karbid Cr_4C_2 halten sie für unwahrscheinlich und nehmen an, daß Chrom und Kohlenstoff im Gebiete von 8,32—9,9% C entweder eine lückenlose Mischkristallreihe oder eine solche mit Mischungslücke bilde und daß unterhalb 1465° die Mischkristalle eine Umwandlung erfahren.

Aus Wolframkohlenstoffschmelzen isolierte zuerst H. Moissan[10]) ein Karbid, dem er die Formel W_2C zusprach.

Auf ähnliche Weise fand P. Williams[11]) das Karbid WC. Systematisch untersuchten dann O. Ruff u. R. Wunsch[12]) durch Schmelzen im elektr. Ofen hergestellte Wolframkohlenstofflegierungen nach analytischen und metallographischen Methoden. Sie fanden die Karbide W_3C und WC. Freilich vermochten sie weder zu entscheiden, ob W_3C einheitlich ist oder W_2C enthält, noch eines dieser Karbide zu isolieren. Homogene Wolframkohlenstoffschmelzen mit mehr als 4% C herzustellen gelang ihnen nicht. Die Aufstellung eines Zustandsdiagramms auf Grund von Schmelzversuchen scheiterte an dem Mangel homogen zusammengesetzter Legierungen.

S. Hilpert u. M. Ornstein[13]) karburierten pulverförmiges Wolfram mit CO und CH_4 und schlossen aus der Aenderung des Kohlenstoffgehaltes der Legierungen mit der Zeit der Kohlung auf die Existenz der Karbide WC und W_3C_4. Bei der Kohlenstoffbestimmung machten sie allerdings keinen Unterschied zwischen freiem und gebundenem Kohlenstoff, obwohl sie selbst darauf hinwiesen, daß dieser schon bei 800° C in freier Form sich abscheidet.

M. R. Andrews u. S. Dushmann[14]) kohlten Wolfram in einer Naphthalinatmosphäre und folgerten aus der Aenderung der elek-

---

[9]) R. Kraiczek u. F. Sauerwald, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 185 (1929) 193.

[10]) H. Moissan, C. r. 122 (1896) 1462, C. r. 123 (1898) 15, „der elektr. Ofen", S. 217.

[11]) P. Williams, C. r. 126 (1898) 1722.

[12]) O. Ruff u. W. Wunsch, Zeitsch. anorg. Chem. 85 (1914) 292.

[13]) S. Hilpert u. M. Ornstein, Ber. 46 (1913) 1669.

[14]) M. R. Andrews u. S. Dushmann, Journ. Frankl. Inst. 192 (1921) 545.

trischen Leitfähigkeit mit dem Kohlenstoffgehalt der Legierung bei Zimmertemperatur die Existenz der Karbide W_2C und WC.

A. Westgren u. G. Phragmén[15]) fanden wiederum röntgenographisch das Karbid WC. Eine Legierung der Zusammensetzung W_2C halten sie für keine Verbindung, sondern für eine feste Lösung von Kohlenstoff in dem Metall.

Umfangreiche metallogr. und röntgenolog. Untersuchungen von F. Skaupy[16]), K. Becker[17]) u. R. Hölbling[18]) im Versuchslaboratorium der Osramgesellschaft ergaben, daß neben WC auch W_2C durch ein wohldefiniertes Röntgendiagramm ausgezeichnet ist, daß außer dem stabilen α—W_2C oberhalb 2240° C noch eine instabile polymorphe Form, das β — W_2C auftritt. In Legierungen bis zu 3,16% C fanden sie nur W_2C. Ob WC beim Schmelzen ein W_3C (4,4% C) und beim Abkühlen Mischkristalle bildet, vermochten sie nicht zu entscheiden.

Die zum Teil sich sehr widersprechenden Literaturangaben finden ihre Erklärung einmal in den Einflüssen ganz verschiedenartiger Versuchsbedingungen, dann aber vor allem in den großen Schwierigkeiten, welche die Chrom- u. Wolframkohlenstofflegierungen Untersuchungen nach den bisher angewandten Methoden bieten. Sie rechtfertigen aber auch jeden Versuch, auf andere Weise als bisher zur Lösung der vorhandenen Unklarheiten beizutragen. Dazu ist es notwendig, zunächst einmal die Schwierigkeiten und Mängel der bislang benutzten Verfahren kennen zu lernen.

Die sonst mit großem Erfolge zur Aufklärung metallurg. Prozesse verwandte, von Tamman ausgebildete Methode der thermischen Analyse ist wegen der außerordentlich hohen Schmelzpunkte der Chrom- u. Wolframkohlenstofflegierungen schlecht oder überhaupt nicht anwendbar. Das metallographische Verfahren, mit Hilfe des Metallmikroskopes in polierten Schliffen die Gefügebestandteile zu identifizieren, scheiterte oft, besonders bei kohlenstoffreichen Legierungen, an der Sprödigkeit und an den porösen Eigenschaften des Materials. Neuerdings zeigten Kraiczek u. Sauerwald, wie leicht Täuschungen dadurch auftreten, daß selbst bei langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit die erstarrenden Schmelzen nicht ins Gleichgewicht kommen und erst durch längeres Glühen ihre heterogene

---

[15]) A. Westgren u. G. Phragmén, Zeitschr. anorg. Chem. 156 (1926) 27.

[16]) F. Skaupy, Zeitschr. Elektrochem. 33 (1927) 487.

[17]) K. Becker, Zeitschr. Metallk. 20 (1928) 437—441.

[18]) K. Becker u. R. Hölbling, Zeitschr. angew. Ch. 18 (1927) 552.

Zusammensetzung und metastabile Lage verlieren. Die größte Schwierigkeit bestand wohl darin, genau definierte Legierungen zu erhalten. In den meisten Fällen suchte man in elektr. Kohlerohr- oder Vakuumöfen die Kohlenstofflegierungen herzustellen, wobei es nur selten gelang, Einflüsse des Tiegelmaterials auf die Legierungen auszuschalten. Es zeigte sich, daß dieses schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen mitreagierte. Auch die über den Schmelzen stehende Gasphase karburierender oder entkohlender Art vermochte starke Veränderungen der Versuchskörper herbeizuführen, sodaß man es fast immer einem Zufall verdankte, wenn man die gewünschte Legierung tatsächlich erhielt. Die Röntgenanalyse zeigte, daß Oberfläche und Kern der Legierungen recht häufig verschiedene Zusammensetzung aufwiesen, wenn man ein homogenes System vermutete.

All diese Schwierigkeiten gaben Veranlassung, mit Hilfe einer neuen Methode die Aufklärung der verwickelten Chrom- u. Wolframkohlenstoffsysteme zu fördern. Die von R. Schenck u. seinen Schülern erfolgreich durchgeführten Versuche, mit Hilfe von Gasgleichgewichten die Oxydations-, Reduktions- und Kohlungsvorgänge beim Eisen zu klären, waren hierbei wegweisend.

Methode.

Das der neuen Methode zugrundeliegende Prinzip ist folgendes: Unter der Voraussetzung, daß das untersuchte System ins Gleichgewicht gekommen ist, wird bei gleichbleibender Temperatur jedes Karbid durch einen ganz bestimmten Dampfdruck charakterisiert (die Menge der für die Tension maßgebenden Phase spielt dabei keine Rolle), der solange konstant bleibt, als nicht eine neue Phase mit höherer Tension auftritt. Ist letzteres der Fall, dann erhöht sich der Dampfdruck in zweierlei Weise, entweder sprunghaft wie beim Uebergang von einer Verbindung zur andern, oder kontinuierlich wie in einem Lösungsgebiet.

Freilich sind die Kohlenstofftensionen einer direkten Messung nicht zugänglich, ihnen proportional ist aber die Kohlenstoffkonzentration einer kohlenstoffhaltigen Gasphase, etwa einer CH_4/H_2-Atmosphäre, deren Zusammensetzung sich bequem durch Analyse ermitteln läßt. Es wäre natürlich auch möglich, die Kohlung der Metalle mit CO vorzunehmen und das CO/CO_2-Verhältnis zu bestimmen. Die Benutzung der CH_4/H_2-Gleichgewichte wurde vorgezogen, um eine Einwirkung von Sauerstoff, die bei der Kohlung

der Metalle mit CO besonders bei niedrigen Temperaturen zu befürchten stand, auszuschließen.

Die neue Methode läuft also darauf hinaus, eine bekannte Metallmenge isotherm durch kleine CH_4-Portionen schrittweise aufzukohlen und die bei konstantem Gesamtdruck auftretenden CH_4/H_2-Gleichgewichte zu messen. Bei gleichbleibender Temperatur muß eine Aenderung der Verhältnisse der festen Phasen, also das Auftreten von neuen Verbindungen oder Mischkristallen, in einer Verschiebung des CH_4-Partialdruckes zu erkennen sein. Für die Gleichgewichtsmessung wurde die statische Methode gewählt, die sich bei ähnlichen Versuchen gut bewährt hatte. Für das neue Verfahren ist wesentlich, daß alle Messungen, sowohl die der Einwagen der Bodenkörper als auch die der zugeführten Gasmengen, quantitativ erfolgen. Da die Dissoziation des Methans nach der Gleichung $CH_4 \rightleftharpoons C + 2\ H_2$ unter Volumenänderung verläuft, bietet sich beim Arbeiten im geschlossenen System in der Beobachtung des Druckverlaufes ein ausgezeichnetes Mittel zur Ueberwachung der Reaktion und Erkennung der Gleichgewichtseinstellung.

Auch über das thermochemische Verhalten der Metallkohlenstofflegierungen gestatten die Gleichgewichtsmessungen Aussagen zu machen. Die Gleichgewichtslage läßt erkennen, ob es sich um exotherme oder endotherme Systeme handelt. Nach dem 2. Wärmehauptsatz kann man mittels der van't Hoff'schen Reaktionsisochoren aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten die Wärmetönung der Karbidbildung berechnen.

Ueber die bei den vorliegenden heterogenen Gleichgewichten auftretenden Gesetzmäßigkeiten: die Veränderungen in den Phasenverhältnissen in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, wie Druck, Temperatur und Konzentration, gibt uns die Gibbs'sche Phasenregel:

$$P + F = n + 2$$

Auskunft. Sie erklärt, daß in einem isothermen System bei konstantem Druck bivariante Gleichgewichte vorliegen, wo die graphische Aufzeichnung der Isothermen im CH_4/H_2-Konzentrationsfeld Horizontale, und trivariante Gleichgewichte, wo das Diagramm schrägverlaufende Linien aufweist.

Da in den folgenden Untersuchungen die Anzahl der das Gleichgewichtssystem aufbauenden Komponenten ($n = 3$, nämlich Metall, Wasserstoff und Kohlenstoff) und die Anzahl der Freiheiten ($F = 2$ oder 3) bekannt ist, läßt sich somit auch die Anzahl der Phasen angeben. Beim bivarianten Gleichgewicht sind neben der Gasphase

2 feste Phasen möglich (da flüssige Phasen nicht vorliegen), beim trivarianten dagegen kann nur eine feste Phase neben der gasförmigen bestehen.

Die notwendige Prüfung der neuen Methode auf ihre Zuverlässigkeit bei den beabsichtigten Untersuchungen gestattete in ausgezeichneter Weise das Eisen-Kohlenstoffsystem, dessen genaue Kenntnis wir thermisch-analytischen Untersuchungen verdanken.

Apparatur.

Die Untersuchungen wurden in 2 Apparaturen vorgenommen, die im wesentlichen denen glichen, die für die Aufklärung der Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen verwandt worden sind[19]).

Jede Versuchsapparatur bestand aus 2 elektr. Oefen mit je 2 Porzellan- oder Pythagorasröhren, die den eigentlichen Reaktionsraum darstellen, 3 Quecksilbergasometern (je einen für CH_4, H_2 und CH_4/H_2-Gemische), einer Töplerpumpe mit P_2O_5-Gefäß zur Gasabnahme und Prüfung auf Hochvakuum, einer 3stufigen Quecksilberdiffusionspumpe, 2 Gasvolumengefäßen (je eins für CH_4 und H_2 oder CH_4/H_2-Gemische) mit geschlossenem Manometer zur quantitativen Gasmessung und einer Entwicklungsapparatur für O_2 und H_2. Jedes Reaktionsrohr war mit einem Manometer versehen, das den Reaktionsverlauf überwachen ließ. Die ganze Apparatur enthielt keine Gummiverbindungen und war verblasen bis auf die Reaktionsrohre, die durch Schliffe angesetzt und mit Vakuumkitt gedichtet wurden. Die einzelnen Teile waren durch Leyboldhähne gegeneinander absperrbar. Der Bodenkörper lag stets in einem Aloskaschiffchen in der Zone konstanter Temperatur des Ofens, die dauernd überprüft wurde. Pufferung des Stadtstromes mittels einer Akkumulatorenbatterie ermöglichte es, die Spannungsschwankungen der städt. Leitung soweit auszugleichen, daß Temperaturdifferenzen von 2° C nicht überschritten wurden. Zur Temperaturmessung diente ein Pt/Pt Rh-Thermoelement von Heraeus mit geeichtem Millivoltmeter von Siemens u. Halske und einem solchen von Keiser u. Schmidt.

Eichung der Apparatur.

Der Rauminhalt des geschlossenen Manometerschenkels und der Gasvolumengefäße wurde durch Auswägen mit Quecksilber bzw.

[19]) R. Schenck, Z. anorg. allg. Ch. 164 (1927), 145; R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. allg. Ch. 166 (1927), 113; R. Schenck, Z. anorg. allg. Ch. 167 (1927), 315; R. Schenck, Th. Dingmann, Z. anorg. allg. Ch. 171 (1928), 239.

luftfreiem Wasser festgestellt. Die Eichung der übrigen Teile der Apparatur geschah mit Hilfe eines permanenten Gases durch Anwendung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes. Die Gasmengen lassen sich aus den bei t° und p mm Hg gemessenen Volumen errechnen, indem man dieselben auf 0° und eine Atmosphäre reduziert und mit dem spez. Gewicht multipliziert.

Benutzte Materialien und ihre Herstellung.

I. Bodenkörper.

Die Arbeiten Schenck's und seiner Mitarbeiter[20]) über die Beeinflussung der Gleichgewichtslagen durch selbst kleinste Zuschläge zu den reagierenden Metallen gaben Veranlassung, größten Wert auf weitmöglichste Reinheit der Bodenkörper zu legen.

1. Eisen. Pulverförmiges Eisen wurde aus chem. reinem Fe_2O_3 (pro analysi Merk) durch Reduktion mit strömendem, getrocknetem Wasserstoff hergestellt, nachdem das Oxyd zuvor im konstant geglühten Aloskaschiffchen im O_2-Strom ebenfalls bis zur Gewichtskonstanz geglüht war. Die Vollendung der Reduktion des Oxydes wurde (nach dem Erkalten des Präparates im H_2-Strom und Ueberführung desselben in ein Wägeröhrchen mit Schliff) durch Gewichtsbestimmung festgestellt. Um beim Einbau in die Versuchsapparatur evtl. aufgenommene kleinste Sauerstoffmengen zu entfernen, wurde nach der Ueberführung des Bodenkörpers in den Versuchsraum bei 850° erneut 25 mal H_2 aufgegeben und nach 1stünd. Einwirkung wieder abgepumpt. Damit war wohl Gewähr für vollständige Reduktion gegeben.

2. Fe + 5 MgO. Um eine möglichst homogene Mischung von Fe + 5 MgO zu erhalten, wurden abgewogene Mengen definierter Eisennitrat- u. Magnesiumnitratlösungen gemischt, in einer Porzellanschale eingeengt u. in ihrem Kristallwasser geschmolzen. Nach starkem Glühen wurde das Produkt im Mörser gepulvert, im O_2-Strom konstant geglüht und dann in gleicher Weise wie reines Fe_2O_3 mit H_2 reduziert. Dabei zeigte es sich jedoch, daß es ungemein schwierig ist, Fe_2O_3 in Gegenwart von MgO völlig zu reduzieren, und zwar als Folge der Bildung eines sehr beständigen

[20]) R. Schenck u. Th. Dingmann, Z. anorg. allg. Ch 166 (1927) 148; R. Schenck, Th. Dingmann, Kirscht u. H. Wesselkock, Z. anorg. allg. Ch. 182 (1929) 97; R. Schenck, H. Franz, H. Willeke, Z. anorg. allg. Ch. 184 (1929), 1; R, Schenck u. H. Wesselkock, Z. anorg. allg. Ch. 184 (1929) 39.

FeO—MgO - Mischkristalls von kleiner O_2-Tension und erhöhter Oxydierbarkeit des durch MgO feinverteilten Eisens beim Ausbau aus der Reduktionsapparatur. Nach 24stündigem Erhitzen bei 800° im lebhaften H_2-Strom waren erst $^2/_3$ der berechneten O_2-Menge aus dem Präparat entfernt. Auf das Nachreduzieren in der Versuchsapparatur wurde deshalb besondere Sorgfalt verwandt. Die Temperatur wurde auf 950° erhöht. Nach der 20. H_2-Aufgabe zeigte sich immer noch eine merkliche Kontraktion am Manometer und Kondensation gebildeten Wassers in kälteren Teilen der Apparatur. Als diese Erscheinungen nicht mehr auftraten, wurde noch 15 ×, i. g. 45 × H_2 aufgegeben. Dann konnte der Bodenkörper wohl als völlig reduziert angesehen werden.

3. Chrom. Bei der Chromdarstellung wurde aus dem oben angegebenen Grunde von der Reduktion der Chromoxyde durch Metalle oder Kohlenstoff abgesehen und das Verfahren von J. Ferée[21]) gewählt, welches darauf beruht, Chrom durch Elektrolyse als Amalgam abzuscheiden und durch Vakuumdestillation vom Quecksilber zu trennen. Einhaltung der aus der Literatur bekannten Versuchsbedingungen, die sich auf Konzentration, Temperatur und vor allem Stromdichte beziehen, sind für die Menge und Reinheit des Elektrolysenproduktes maßgebend.

Die Abscheidung des Chroms erfolgte aus einer konz. salzsauren Chromchloridlösung ($CrCl_3$, 6 H_2O krist., eisenfrei für wissenschaftl. Zwecke, Merk.) unter Benutzung einer Stromdichte von 2,7 A/cm². Als Kathode diente ein Präparatenglas mit dest. Quecksilber, als Anode eine Platinspirale. Die Stromzuführung zur Kathode erfolgte durch einen Nickeldraht. Kühlung der Elektroden ermöglichte eine Kühlschlange, die zugleich das Kathodengefäß hielt. Außerdem wurde das ganze Elektrolysengefäß noch von außen durch Eiswasser gekühlt.

Das silberweiße Amalgam, welches in besonderem Maße sauerstoffempfindlich ist, wurde nach Unterbrechung der Elektrolyse sofort weiterverarbeitet. Nach gründlichem Auswaschen mit dest. Wasser wurde es mit Filtrierpapier getrocknet, durch Abpressen in Leder vom Ueberschuß des Quecksilbers befreit, im Aloskaschiffchen in das Reaktionsrohr eingebaut und durch sofortiges Evakuieren dem Sauerstoffeinfluß entzogen. Der Einbau seit Unterbrechung der Elektrolyse erforderte höchstens 10 Minuten. Trotz dieses schnellen Arbeitens ließ es sich nicht verhindern, daß die ursprünglich blanke Oberfläche des Amalgams durch O_2-Aufnahme beschlug. Zur Entfernung der letzten Feuchtigkeitsspuren blieb das Amalgam längere

[21]) Ferée, C. r. 121 (1895), 822.

Zeit im Hochvakuum mit P_2O_5 in Verbindung. Das Quecksilber wurde dann im Vakuum bei 350° abdestilliert. Während des Anheizens wurde wiederholt H_2 aufgegeben und abgepumpt. Schließlich wurde die Temperatur auf 600° erhöht und hier einige Stunden gehalten, um das pyrophore Chrom zu sintern. Nach dem Erkalten des Chroms im Vakuum wurde dasselbe ausgebaut und in einem Wägeröhrchen mit Schliff zur Wägung gebracht. Das so dargestellte Metall von grauem Aussehen war an der Luft recht beständig und nicht mehr pyrophor.

4. Wolfram. Reines Wolfram wurde in gleicher Weise wie Fe durch Reduktion seines Trioxydes mit strömendem Wasserstoff hergestellt.

Als Ausgangsmaterial diente WO_3 puriss. Merk. Das Präparat war frei von Mo, wie die empfindliche Sulfozyanprobe ergab, enthielt aber kleine Verunreinigungen an Kieselsäure und Eisen. Um diese zu entfernen, wurde das Oxyd längere Zeit mit reiner, eisenfreier HCl unter häufigem Erneuern der Säure behandelt. Nach dem Eindampfen zur Trockne, wurde das Oxyd in NH_3 gelöst und der Rückstand abfiltriert. Beim Eintropfen der ammoniak. Lösung in siedendheiße, verdünnte HNO_3 schied sich gelbes WO_3 in kristalliner, leicht auswaschbarer Form aus. Dieses wurde mit heißem HNO_3-haltigem Wasser mehrmals durch Dekantieren ausgewaschen, in einer Platinschale bei 500° getrocknet und dann im O_2-Strom konstant geglüht.

II. Gase.

1. Methan. Dieses wurde anfangs aus Al_4C_3 und Wasser hergestellt. Da diese exotherme Reaktion in mancherlei Hinsicht sehr unangenehm ist, häufig explosionsartig verläuft und außerdem ein sehr unreines Gas mit nur etwa 45% CH_4 liefert, wurde später die Verwendung von Ascheberger Erdgas mit etwa 95% CH_4 bevorzugt. Die Reinigung des Rohgases geschah ausschließlich durch 4malige Fraktionierung mit flüssiger Luft und lieferte ein völlig reines Gas, wie die Analyse ergab.

2. Wasserstoff und Sauerstoff wurden durch Elektrolyse anfangs einer 30%-Kalilauge, später nach Morley[22]) durch Elektrolyse einer gesättigten $Ba(OH)_2$-Lösung an Nickelelektroden hergestellt, über erhitztem Cu bzw. CuO von O_2 bzw. H_2-Spuren gereinigt und über P_2O_5 getrocknet.

[22]) Morley, Ann. chem. 12 (1890), 460, s. a. W. A. Noyes in Stähler's Handbuch der Arbeitsmethoden der anorg. Chemie, Leipzig 1916, Bd. 4, S. 30.

3. Methan-Wasserstoffgemische wurden in dem eigens für sie bestimmten kalibrierten Gasometer in der Weise bereitet, daß zunächst eine gewisse CH_4-Menge und dann der spezif. leichtere Wasserstoff eingeführt wurde. Nach 1tägigem Stehen wurde die Zusammensetzung des Mischgases durch Analyse ermittelt.

Arbeitsweise.

Nachdem der Bodenkörper vorsichtig in die Versuchsapparatur eingebaut und der tote Raum im Reaktionsrohr wie im elektrischen Ofen mit Porzellanstäben ausgefüllt war, wurde langsam im Vakuum angeheizt. Die während des Anheizens vom Bodenkörper und der Gefäßwand abgegebenen Gase wurden abgepumpt. Schließlich wurde der Bodenkörper ev. durch Verschiebung des Ofens in die Zone konstanter Temperatur gebracht, die während des Versuches dauernder Prüfung unterlag. Dieser Bereich hatte eine Ausdehnung von mindestens 8 cm, die Länge der Bodenkörper betrug 4—7 cm. Das Thermoelement schützte ein enganliegendes Pythagorasröhrchen vor Einwirkung der Ofengase. Erst nachdem sich der Reaktionsraum auch bei der Versuchstemperatur als hochvakuumdicht erwiesen hatte, wurde (gegebenenfalls nach vorhergegangener Nachreduktion des Bodenkörpers) eine gemessene Menge CH_4 oder eines CH_4/H_2-Gemisches dem Bodenkörper zugeführt. In den meisten Fällen wurde reines Methan aufgegeben. Die Dosierung kleinster C-Mengen ermöglichte die Verwendung von Mischgasen bzw. Wasserstoff, der auch dann aufgegeben wurde, wenn es galt, durch Umkehrbarkeit der Reaktion nachzuweisen, daß es sich tatsächlich um Gleichgewichtseinstellungen handelte.

Die Gasaufgaben wurden so bemessen, daß der Gesamtdruck des Reaktionsgases bei der Gleichgewichtseinstellung 1 Atmosphäre betrug. Infolgedessen wurde der isotherme Aufbau der Systeme auch isobar durchgeführt. Wich der Druck von der Normallage ab, so machte die Druckempfindlichkeit des CH_4/H_2-Gleichgewichtes eine Umrechnung der Analysen notwendig. Die Auflösung der Gleichung $Kp = \frac{(1-x)^2 \cdot P}{x}$ nach x gestattet, die Aenderung des CH_4-Werkes mit dem Druck zu berechnen:

$$x = \frac{2P + Kp}{2P} \pm \sqrt{\left(\frac{2P + Kp}{2P}\right)^2 - 1}$$

Es bedeutet x den Molenbruch von CH_4, (1—x) den Molenbruch von H_2 in der Gleichgewichtsatmosphäre, Kp die Gleichgewichtskonstante, P den Gesamtdruck in Atmosphären.

Die bei konstantem Volumen unter Druckänderung verlaufende Reaktion: $CH_4 \rightleftharpoons C + 2\ H_2$, bei welcher der Kohlenstoff entweder vom Bodenkörper aufgenommen oder frei abgeschieden wird, ließ sich am Manometer gut verfolgen.

Hatte sich das Gleichgewicht eingestellt, dann wurde je nach der Dauer der Einstellung mehrere Stunden oder Tage mit der Gasabnahme gewartet. Diese erfolgte durch schnelles Oeffnen des den Reaktionsraum abschließenden Hahnes durch den evakuierten Meßraum mittels der Töplerpumpe. Das Gas wurde entweder vollständig oder nur teilweise abgezogen. Im letzteren Falle wurde die abgenommene Menge gemessen und der über dem Bodenkörper verbliebene Rest bei der Berechnung der C-Aufnahme berücksichtigt. Die umgesetzte CH_4-Menge berechnet sich bei Aufgabe von CH_4 oder CH_4/H_2-Gemischen nach der Formel: $x = m\frac{(100-\alpha) - \alpha\, h}{100 + \alpha}$

Darin bedeutet m die aufgegebene Menge CH_4 in ccm, h aufgegebene ccm H_2, α Volumprozente CH_4 des Gleichgewichtsgases und x die umgesetzte CH_4-Menge.

Das abgenommene Gas wurde unter Quecksilber aufgefangen und dann in die Analysenapparatur überführt. Eine 2. Gasprobe wurde für die Kontrollanalyse zurückbehalten.

Nach der Gasabnahme wurde dem Bodenkörper sogleich neues Gas zugeführt.

Die Analysenwerte wurden in Tabellen niedergelegt, die weiterhin noch die notwendigen Angaben über die Versuchsbedingungen enthalten. Die Tabellen sind mit Ausnahme derjenigen, welche sich auf die Versuche mit Fe + 5 MgO beziehen und weiter unten folgen, in der Zeitschrift für anorg. u. allg. Chemie 203 (1931) 159—187 wiedergegeben.

Zur leichteren Uebersicht wurden die Gleichgewichtsmessungen außerdem graphisch in einem Koordinatensystem in der Weise dargestellt, daß die Ordinate die CH_4-Werte in Vol. %, die Abzisse den C-Gehalt des Bodenkörpers in Gewichtsprozent (Metall + C = 100) enthält. Durch Verbindung der einzelnen bei konstanter Temperatur gefundenen Punkte ergeben sich Isothermen, deren Bedeutung bei der Besprechung der Versuchsergebnisse näher erörtert wird.

H_2-Diffusion durch keramisches Material.

Auf eine Erscheinung, welche die Methode der quantitativen Gasmessung erschwerte, muß noch eingegangen werden.

Als bei 800°-Versuchen das Reaktionsgas noch einige Zeit nach der Gleichgewichtseinstellung über dem Bodenkörper belassen wurde, nahm der Druck im Reaktionsraum, je nach der Gleichgewichtslage verschieden, 2—7 mm im Tag ab, und zwar fiel der Druck umso stärker, je größer der H_2-Partialdruck der Gasphase war.

Dieses Phänomen, das selbst bei Unterdruck im Reaktionsraum auftrat, ohne daß Fremdgase in das abgeschlossene System eindrangen, wurde auf eine Diffusion von H_2 aus dem hocherhitzten Reaktionsraum zurückgeführt. Um für die Richtigkeit dieser Annahme den Beweis zu erbringen, dabei Undichtigkeit der Apparatur, Einwirkung eines Bodenkörpers auszuschalten und gleichzeitig einen Vergleich verschiedener Materialien machen zu können, wurde folgendermaßen verfahren:

Nach sorgfältiger Reinigung wurden ein glasiertes Porzellanrohr und ein Pythagorasrohr o h n e Bodenkörper in die Versuchsapparatur eingebaut, der Ofen auf 800° angeheizt und erst, als die Rohre auch bei dieser Temperatur Hochvakuum hielten, wurde unter Ueberdruck H_2 aufgegeben. In den ersten Stunden nahm der Druck, wohl durch Adsorption an die Gefäßwand bedingt, sehr schnell um 16 mm ab, dann fiel der Druck gleichmäßig um 6 mm Hg pro Tag im Pythagorasrohr und 7,6 mm Hg im Porzellanrohr. Ofentemperatur wurde konstant gehalten, Zimmertemperatur und Barometerstand berücksichtigt.

Bei gleichen äußeren Bedingungen fiel z. B. in fünf Tagen der Druck im Pythagorasrohr von 757 auf 726 mm, bei einer anderen Gasaufgabe von 789,5 auf 757,5 mm, beim Porzellanrohr stärker, u. z. von 789 auf 715 mm. Bei 700° C betrug die Druckabnahme im Pythagorasrohr 2,4 mm, im Porzellanrohr 3 mm pro Tag.

Nach Beendigung dieser Versuche hielten beide Rohre wie vorher Hochvakuum, eine Beschädigung derselben konnte also nicht die Ursache der Druckabnahme sein.

Da eine Adsorption an die Gefäßwand sich hätte erschöpfen müssen, ein Bodenkörpereinfluß bei diesen Versuchen ausgeschaltet war, kann die Erscheinung der Druckabnahme nur durch Diffusion von H_2 aus dem hocherhitzten Reaktionsraum erklärt werden.

Zur Kompensation der infolge H_2-Diffusion entstandenen Fehler, die natürlich schon von der Gasaufgabe an — ohne sich allerdings wegen der unter Druckänderung verlaufenden CH_4-Spaltung bemerkbar zu machen — stattfindet, wurde der Reaktionsraum bei der Versuchstemperatur mit H_2 geeicht und nach dem Druck zur Zeit der Gasabnahme die im Reaktionsraum befindliche Gasmenge berechnet. Bei lange dauernder Gleichgewichtseinstellung wurde außerdem

einige Tage vor der Gasabnahme H_2 in den Reaktionsraum nachgefüllt.

Gasanalyse.

Die täglich in größerer Zahl ausgeführten Gasanalysen wurden in der von H. Klas[23]) verbesserten Orsat'apparatur vorgenommen. Sie bestand aus einer Hempel'schen Bürette, an die mittels einmal durchbohrter Dreiwegehähne (Karlsruher Modell) und Kapillarrohrs durch Verblasen angeschlossen waren: eine Czako-pipette mit verdünnter H_2SO_4 zur Absorption von NH_3, zwei Pipetten mit 25% KOH zur Adsorption von CO_2 (und zwar eine für die Bestimmung vor, die andere für die Bestimmung nach der Verbrennung), eine Pipette mit ammoniak. Cu_2Cl_2-Lösung zur Abs. von CO und schließlich eine Verbrennungspipette mit einer Platinspirale zur CH_4/H_2-Verbrennung. Als Absperrflüssigkeit diente Quecksilber. Die Platinspirale war so angeordnet, daß durch die Gaszuführung herabfallendes Quecksilber dieselbe nicht berühren konnte.

Die Ausführung der Analyse erfolgte in der Weise, daß zuerst ein gemessenes O_2-Volumen in die Verbrennungspipette überführt, dann der CO_2- und CO-Gehalt festgestellt und schließlich der Gasrest, aus CH_4 und H_2 bestehend, verbrannt wurde. Nach dem Erkalten des Gases in der Verbrennungspipette wurde die Kontraktion gemessen und die bei der Verbrennung entstandene Kohlensäure in der 2. KOH-Pipette entfernt. Um bei der CO-Bestimmung eine Absorption von NH_3 in der feuchten Bürette zu verhindern, wurde das Gas von der Cu_2Cl_2-Pipette aus direkt in die Czakopipette mit H_2SO_4 geleitet. Die Verbrennung von CH_4 und H_2 geschah in der „Flamme"[24]), die durch Zündung des Gemisches am glühenden Platin gebildet und durch Regelung der Verbrennungsgeschwindigkeit oberhalb der glühenden Spirale „gehalten" wird.

Alle Gase wurden feucht gemessen unter Berücksichtigung der Wasserdampftension.

Bei exakten Analysen von hohem CH_4-Gehalt ist für die Berechnung des CH_4-Wertes aus der „Verbrennungskohlensäure" zu beachten, daß das Molvolumen der Kohlensäure von dem des Methans verschieden ist:

1 ccm CO_2 entspricht unter gleichen äußeren Bedingungen 1,006 ccm CH_4.

Zahlreiche Kontrollanalysen bekannter Gasmischungen ergaben, daß es weder nach dem angewandten Verbrennungsverfahren,

[23]) H. Klas, Dissertation, Münster, 1927.
[24]) s. Dissertation H. Klas, Münster 1927.

welches bei CH_4-Gehalten unter 50% sehr gute Ergebnisse liefert, noch nach der Explosionsmethode möglich ist, hochprozentige CH_4-Gase ohne vorherige „Verdünnung" mit reinem H_2 exakt zu analysieren. Enthielt das verbrannte Gas mehr als 50% CH_4, dann fiel der Methanwert immer zu niedrig, der H_2-Gehalt zu hoch aus, trotz der oben angeführten Korrektur.

Als Grund dieser Erscheinung ist therm. Zersetzung von CH_4 am glühenden Platin, von andern HCHO-Bildung angegeben worden, die aber selbst mit Morphinschwefelsäure nicht nachzuweisen war. Der Grund der Unstimmigkeit ist jedenfalls noch nicht gefunden.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durch die erwähnte Ungenauigkeit nicht beeinträchtigt, da nur „verdünnte" Gase zur Untersuchung kamen.

Einige Beleganalysen mögen die Genauigkeit der Analysenmethode bei Gasen verschieden großen CH_4-Gehaltes zeigen.

I. Reinmethan.

Die Analyse von 100%igem CH_4 ergab:

1.	99,40 % CH_4	2. 98,27 % CH_4	3. 98,90 % CH_4
	0,28 % H_2	1,55 % H_2	0,93 % H_2
	0,32 % N_2	0,18 % N_2	0,17 % N_2

II. Methan-Wasserstoffgemische.

Gemischt:	Gefunden:	Gemischt:	Gefunden:
1) 10,48 % CH_4	10,50 % CH_4	4) 65,43 % CH_4	65,05 % CH_4
89,52 % H_2	89,50 % H_2	34,57 % H_2	34,98 % H_2
2) 24,38 % CH_4	24,39 % CH_4	5) 70,54 % CH_4	70,08 % CH_4
75,62 % H_2	75,52 % H_2	29,46 % H_2	30,03 % H_2
	0,09 % N_2		
3) 38,15 % CH_4	38,19 % CH_4		
61,85 % H_2	61,75 % H_2		

Um Analysen von Gasen hohen Methangehaltes exakt durchzuführen, ist es also notwendig, das Gas vor der Verbrennung mit H_2 zu verdünnen.

Versuchsergebnisse.

I. Das System Eisen — Kohlenstoff.

Zementationsversuche am Eisen, welche H. Klas[25]) im Chem. Institut zu Münster ausführte, hatten oberhalb des Perlitpunktes

[25]) H. Klas, l. c.

eindeutig 3 Gleichgewichtslagen ergeben, deren tiefste den festen Phasen: Ferrit, verdünnte Mischkristalle, deren höchste dem Eisenkarbid und konzentrierten Mischkristallen und deren mittlere einem Bodenkörper zugeordnet wurde, der neben einer festen Lösung mittlerer C-Konzentration noch elementaren Kohlenstoff enthielt.

Mit Kobalt ausgeführte Versuche ließen vermuten, daß die untere Gleichgewichtslage niedriger sein müßte. Das war nachzuprüfen.

Da die Untersuchungen von H. Klas ohne Rücksicht auf die C-Konzentration des Bodenkörpers durchgeführt waren, gestatteten sie keine Aussage über den Existenzbereich der einzelnen Phasen in Abhängigkeit vom C-Gehalt des Eisens. Diese quantitativen Beziehungen sind aber durch zahlreiche thermisch-analytische Untersuchungen geklärt worden, sodaß das Fe/C-System es ermöglichte, die neue Methanaufbaumethode auf ihre Zuverlässigkeit zu prüfen.

H. Klas hatte gefunden, daß Zusatz von MgO zum Eisen die Kohlungsreaktion in keiner Weise beeinflußt. Da auch bei diesen Untersuchungen der C-Gehalt des Bodenkörpers nicht berücksichtigt wurde, waren sie in Hinblick darauf zu wiederholen.

1.) Versuche mit reinem Eisen.

Das Ergebnis der bei 760 u. 800° durchgeführten Versuche geben die Tabellen 1a, 1b, 2 (s. Z. anorg. u. allg. Ch. 203 (1931), 167, 168) und Fig. 1 wieder. Man ersieht daraus, daß sich jede Isotherme in 3 gradlinige Kurvenzüge mit scharfen Knickpunkten gliedert. Nach der Phasenregel entspricht der Kurventeil a einem bivarianten Gleichgewichte mit 2 festen Phasen. Diese sind Ferrit und γ-Mischkristalle mit 0,43% C bei 760° und 0,35% b bei 800° C.

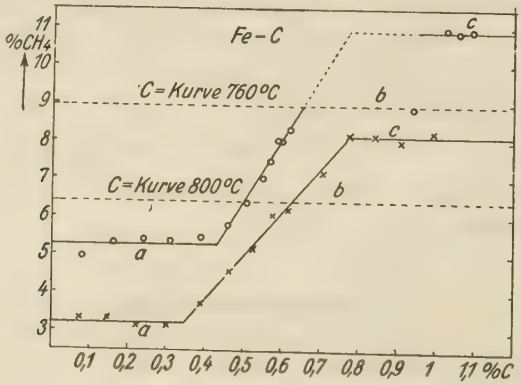


Fig. 1. ○ = Versuch a
× = Versuch b.

Die Methanwerte des Gleichgewichtes betragen bei 760° 5,27% und bei 800° 3.20% CH_4. Damit bestätigte sich die von Klas aus-

gesprochene Vermutung, daß der von ihm mit 7% CH_4 bei 760° und 1 Atm. Gesamtdruck angegebene Wert zu hoch sei. Der Grund für die Abweichung liegt darin, daß Klas beim Arbeiten mit Gasen höheren CH_4-Gehaltes schon bei der 1. Gaszufuhr den Kohlenstoff im Bodenkörper soweit anreicherte, daß Gleichgewichte des Mischkristallfeldes gefaßt wurden.

Liegt der gesamte Bodenkörper in Form der γ-Mischkristalle vor, dann verschwindet eine feste Phase und zwar der Ferrit. Bei weiterer Kohlung steigen die Methanwerte der sich im Gleichgewicht befindlichen Gasphase proportional der Zunahme des Kohlenstoffs in der festen Lösung. Das hier vorliegende trivariante Gleichgewicht weist darauf hin, daß nur eine feste Phase veränderlichen C-Gehaltes, die γ-Mischkristalle, unter der Gasphase bestehen kann. Bei annähernd 0,65% C trifft die schräg ansteigende Linie die C-Kurve, welche der rein thermischen Methanspaltung entspricht, die eingehend von Eisenstecken[26]), Klas[27]), Scheffer und Dokkum[28]) untersucht worden ist. Von diesem Punkt an unterscheiden sich die beiden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche.

Bei 760° hat die weitere CH_4-Zufuhr, ganz unabhängig davon, ob sie aus einem methanreichen Mischgas oder aus reinem CH_4 bestand, die wohl katalytisch beschleunigte Abscheidung von elementarem Kohlenstoff zur Folge, wie die gegenüber der rein thermischen CH_4-Spaltung bedeutend größere Reaktionsgeschwindigkeit erkennen läßt.

Bei 800° hingegen gelingt es trotz der mit der Temperaturerhöhung vergrößerten Gefahr der Temperung, die Mischkristalle an C anzureichern. Bei 0,78% C ist die feste Lösung mit Kohlenstoff gesättigt. Weitere Aufkohlung hat die Bildung einer neuen festen Phase, des Cementits, zur Folge.

Im Verlaufe des Kurvenzuges c ist das Gleichgewicht wieder bivariant. Die beiden festen Phasen sind γ-Mischkristalle mit 0,78% C und Fe_3C.

Nachdem nun einmal die Bildung von Cementit gelungen war, erfolgte auch bei der Temperaturerniedrigung von 800° auf 760° keine Entmischung der festen Lösung. Bei fortgesetzter C-Zufuhr bis zu 2,93% C mit Mischgasen verschiedener Zusammensetzung unterblieb die Abscheidung von freiem C. Oberhalb 6,6%, wo alles

[26]) Eisenstecken, Diss. Münster 1925.
[27]) Klas, l. c.
[28]) Scheffer u. Dokkum, Rec. trav. chim. Pays-Bas 45 (1926) 803.

Fe als Fe_3C vorliegt, würde sich natürlich Kohlenstoff abgeschieden haben.

Der Grund für das abweichende Verhalten in beiden Versuchen ist wohl in der durch Temperaturerhöhung und Verwendung von stark „verdünnten" Mischgasen erleichterten C-Aufnahme des Bodenkörpers zu suchen. Da die konzentrierten Mischkristalle einen höheren C-Dampfdruck besitzen als der elementare Kohlenstoff, sollte die Verwendung eines methanreichen Mischgases ihrer Bildung eigentlich förderlich sein. Andererseits besteht dann aber auch die Möglichkeit, daß der C-Ausgleich in den festen Phasen nicht mit der Geschwindigkeit des CH_4-Zerfalls Schritt hält, sodaß es leicht zu einer C-Abscheidung kommen kann. Liegt aber erst einmal elementarer Kohlenstoff als feste Phase vor, dann ist die Ausbildung metastabiler Gleichgewichte, wie sie das Phasenpaar: konzentrierte Mischkristalle, Cementit darstellt, nicht mehr möglich. Der C-Gehalt der festen Lösung verharrt dann auf dem Betrag, der dem Schnittpunkt der Mischkristallinie mit der C-Kurve entspricht.

Es ist also leicht, eine feste Lösung des Eisens mit etwa 0,65% C herzustellen, dann erfolgt bei fortgesetzter Kohlenstoffzufuhr entweder weitere C-Lösung oder aber Abscheidung freien Kohlenstoffs.

Zum Vergleich mit diesen Versuchen seien die Ergebnisse thermisch-analytischer Untersuchungen mitgeteilt.

Nach dem Fe/C-Diagramm verschwindet die Ferritphase bei 760° C bei 0,47% und bei 800° C bei 0,35% C, wird die C-Kurve bei 0,74 bzw. 0,75% C geschnitten und tritt freier Cementit bei einem C-Gehalt des Eisens von 0,99% bzw. 1,1% C auf.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse stimmen also sehr gut mit dem Fe/C-Diagramm überein. Somit ist der Beweis erbracht, daß die neue Methanaufbaumethode ein exaktes Verfahren zur Lösung metallurgischer Fragen innerhalb eines allerdings beschränkten Temperaturbereiches darstellt.

2. Zementierung von Fe + 5 MgO.

Diese Versuche, die gleichzeitig mit denen des reinen Systems ebenfalls bei 760 u. 800° ausgeführt wurden, zeigen den Einfluß des Verteilungszustandes auf die Umsetzung des Kohlenstoffs mit Eisen. Ihre Ergebnisse sind in den Tabellen 2a, 2b, 2c und in Fig. 2 graphisch wiedergegeben.

Tabelle 2a.

Fe + 5 Mg O Temp. 760° C. Einwage: 0.6526 g Fe.

Nr.	Zusammensetzung des aufgegeb Gases in %	Einwirkungsdauer d Gases in Tagen	Gase im Gleichgewicht						C im Bodenkörper %
			p mm Hg	v cm³	N_2 cm³	CO cm³	H_2 Vol.-%	CH_4 Vol.-%	
1	8,98 CH_4 91,02 H_2	4	760	12,85	0,04	0,08	93,55	6,45	0,11
2	wie Nr. 1	5	„	13,71	0,04	0,04	92,34	7,66	0,18
3	wie Nr. 1	1	„	14,29	0,04	—	91,18	8,82	0,20
4	wie Nr. 1	4	„	14,12	0,03	0 03	90,98	9,02	0,21
5	27,09 CH_4 72,91 H_2	2	„	14,72	0,01	—	91,44	8,56	0,68
6	wie Nr. 5	1	„	14,42	0,02	—	91,14	8,86	1,35
7	100 CH_4	1	„	14,03	0,04	0,04	91,16	8,84	3,53
8	100 CH_4	4	„	14,64	0,04	0,04	90,80	9,20	5,46
9	100 CH_4	1	„	14,74	0,03	0,04	91,13	8,87	7,44

Tabelle 2b.

Fe + 5 Mg O Temp. 760° C. Einwage: 0,717 g Fe.

Nr.	Zusammensetzung des aufgegeb. Gases in %	Einwirkungsdauer d. Gases in Tagen	Gase im Gleichgewicht					C im Bodenkörper %
			p mm Hg	v cm³	N_2 cm³	H_2 Vol.-%	CH_4 Vol.-%	
1	13,05 CH_4 86,95 H_2	1	760	14,79	—	89,52	10,48	1,214
2	wie Nr. 1	1	„	14,69	—	89,92	10,78	1 301
3	wie Nr. 1	1	„	14,57	—	89,25	10,75	1,387
4	99,05 CH_4 0,95 H_2	1	„	13,99	0,14	89.50	10,50	3,375
5	wie Nr. 4	1	„	14,42	0,14	89,27	10,73	5,274

Tabelle 2c.

Fe + 5 Mg O Temp. 800° C. Einwage: 0,717 g Fe.

Nr.	Zusammensetzung des aufgegeb. Gases in %	Einwirkungsdauer d Gases in Tagen	Gase im Gleichgewicht					C im Bodenkörper %
			p mm Hg	v cm³	N_2 cm³	H_2 Vol.-%	CH_4 Vol.-%	
1	7,29 CH_4 92,71 H_2	1	760	15,07	0,11	95,22	4,78	0,104
2	wie Nr. 1	1	„	13,76	0,05	94,04	5,96	0.159
3	wie Nr. 1	2	„	14,02	0,06	93,20	6,70	0,190
4	8,63 CH_4 91,37 H_2	3	„	13,61	0,08	92,00	8,00	0,219
5	wie Nr. 4	2	„	13,87	—	91,85	8.15	0,238
6	wie Nr. 4	1	„	14,86	—	91,74	8,26	0,249
7	12,00 CH_4 88,00 H_2	1	„	14,65	—	92,05	7,95	0,415
8	wie Nr. 7	1	„	14,17	—	91,80	8,20	0,568
9	wie Nr. 7	2	„	14,05	—	92,04	7,96	0.745
10	wie Nr. 7	2	„	14,05	—	92,00	8,00	0,912
11	13,05 CH_4 86,95 H_2	1	„	14,20	—	92,18	7,82	1,117

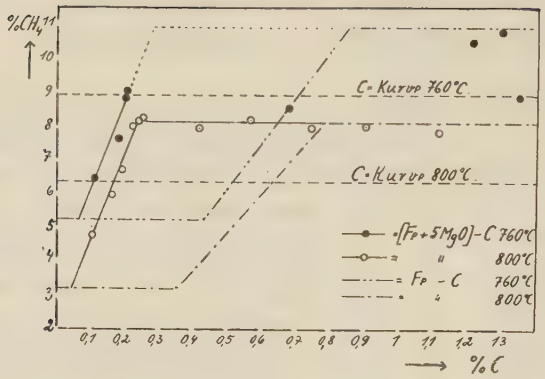


Fig. 2.

Die Abweichung, welche in MgO fein verteiltes Eisen bei der Kohlung im Vergleich zum reinen System erfährt, ist auffallend groß. Ein Punkt auf der unteren Horizontalen wurde überhaupt nicht gefaßt. Der Aufstieg durch das Mischkristallfeld erfolgt früher und steiler als beim reinen Eisen. Schon bei einer Konzentration von 0,07 bzw. 0,05% C im Bodenkörper verschwindet die Ferritphase und bei 0,2 bzw. 0,15% C wird die C-Kurve erreicht. Weitere Kohlung ergibt in beiden Versuchen Uebereinstimmung mit dem zusatzlosen System.

Daß das MgO in qualitativer Hinsicht an der Zementation völlig unbeteiligt ist, wurde von H. Klas in zahlreichen Versuchen unterhalb des Perlitpunktes nachgewiesen und ergibt sich auch aus den vorliegenden Untersuchungen. Der Einfluß des MgO-Zusatzes erstreckt sich hier vielmehr ausschließlich auf die Herbeiführung einer feineren Verteilung des Eisens. Das MgO hindert durch diese „Verdünnung" einen großen Teil der Eisenatome, sich mit Kohlenstoff umzusetzen. Die Bildung des Karbides Fe_3C kann eben nur da erfolgen, wo 3 Eisenatome nahe genug zusammenliegen. Der Betrag der von der Zementierung ausgeschalteten Atome läßt sich an Hand der graphischen Darstellung abschätzen. Man sieht, daß rund $^5/_6$ bzw. $^6/_7$ aller Eisenatome durch den Zusatz des MgO an der Karbidbildung gehindert werden.

Daß von H. Klas das abweichende Verhalten bei der Zementierung des durch MgO „verdünnten" Eisens nicht gefunden wurde, erklärt sich wieder aus der Verwendung zu CH_4-reicher Mischgase und aus der Nichtberücksichtigung des C-Gehaltes im Bodenkörper.

II. Das System Cr-C.

1. Versuche bei 600°.

Die Zahlenwerte dieser Versuche, die in erster Linie über die Reaktion des Chroms mit CH_4 und die ungefähre Lage der Gasgleichgewichte orientieren sollten, sind in den Tabellen 3a u. 3b (Zeitschr. anorg. allg. Ch. 203 (1931) 170) und in Fig. 3 wiedergegeben. Da die Gasaufgaben nicht so exakt wie in den folgenden Versuchen bei 700° u. 800° C gemessen wurden, gilt gleiches von den jeweils angegebenen C-Konzentrationen des Bodenkörpers. Bis zu einem C-Gehalt des Chroms von rund 8,5% wurde das Methan fast vollständig aufgespalten. Das Gleichgewicht lag bei 0,5% CH_4. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bis zu diesem Kohlungsgrad so groß, daß schon einige Stunden nach der Gasaufgabe sich keine Druckänderung am Manometer mehr feststellen ließ.

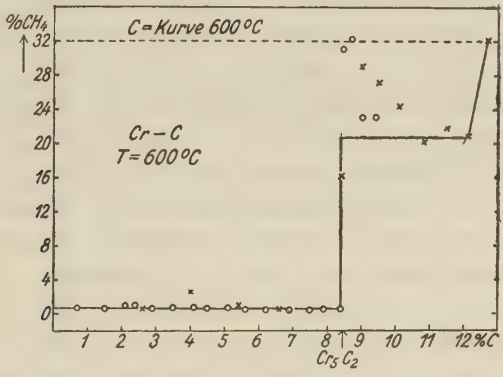


Fig. 3 ○ = Versuche a
× = Versuche b.

Bei weiterer CH_4-Zufuhr wies die plötzlich eintretende bedeutende Verlangsamung der Umsetzungsgeschwindigkeit schon auf eine grundlegende Veränderung in den Phasenverhältnissen hin. Erst in 3 Tagen hatte sich die Hauptmenge des zugeführten Gases umgesetzt, dann stieg der Druck regelmäßig 2—3 mm pro Tag. Nach 9 Tagen enthielt die Gasphase noch 32% CH_4, sodaß es schien, als sei nach Aufnahme von 8,5% C die Chromkarbidbildung erschöpft und habe weitere Methanzufuhr nur noch Aufspaltung desselben bis zu einem Betrag zur Folge, welcher der Tension des freien Kohlenstoffs entspricht. Je länger aber mit der Gasabnahme gewartet wurde, umso tiefer lag der CH_4-Gehalt der Gasphase, bis schließlich mit 21,15% ein Minimalbetrag erreicht wurde. Daß sich hier

tatsächlich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, geht daraus hervor, daß nach 24tägiger Einwirkungsdauer des Gases die Gasphase noch denselben CH_4-Betrag enthielt, wie nach 17 Tagen. Infolge der außerordentlich starken Schwankungen der Außentemperatur zur Zeit der Versuchsausführung zwischen 18 und 32° C war aus Beobachtung des Druckverlaufes allein ein Rückschluß auf Gleichgewichtseinstellung nicht möglich. Oberhalb 12% C erfährt die Kurve wiederum einen Knick, es wurde ein Gleichgewicht des freien Kohlenstoffs gemessen. 5 Tage vor der Gasabnahme war der Druck im Reaktionsraum konstant geblieben und damit Gewähr für Gleichgewichtseinstellung gegeben.

2. Versuche bei 700° C.

Das Zahlenmaterial enthalten die Tabellen 5a u. 5b (Z. anorg. u. allg. Ch. 203 (1931) 171, 172) und Fig. 4.

Zur Kohlung wurde im Bereich der 1. u. 3. Horizontalen nur 100prozentiges Methan, zwischen 8,5% und 11,35% C im Bodenk. nur Mischgas benutzt. Die Spaltung des Methans ging anfangs auf 0,4—0,3 und schließlich sogar bis auf 0,1% CH_4 herunter. Der Methangehalt der Gleichgewichtsatmosphäre fiel also mit zunehmendem C-Gehalt des Bodenkörpers in einem allerdings geringem Maße. Diese Erscheinung konnte auch in anderen Versuchsreihen beim Chrom und beim Wolfram regelmäßig beobachtet werden. Zwischen 8,1 und 8,6% C erfährt die Isotherme einen Knick. Die Gleichgewichtslage wird auf 5,6% CH_4 gehoben. Die Richtung der ansteigenden Kurve wurde in Versuch b) bei 800° festgelegt und aus Analogiegründen in diese Versuche übertragen. Dazu berechtigt auch der senkrechte Anstieg in Versuch a) bei 600° C, welcher bei einer sehr großen Einwage von 3,3 g Cr nach kleinster C-Zufuhr erfolgte.

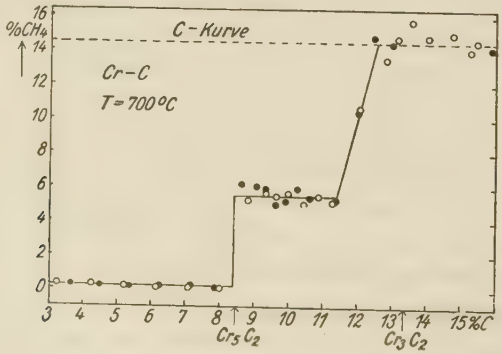


Fig. 4 ○ = Versuche a
● = Versuche b

Von 8,5—11,3% C verläuft die Kurve wieder horizontal, dann steigt sie unter einem Winkel von etwa 70° an und erreicht bei rund 12,5% C im Bodenkörper die C-Kurve, d. h. bei weiterer CH_4-Zufuhr wird der durch die Dissoziation des Methans entstandene Kohlenstoff nicht mehr vom Bodenkörper aufgenommen, sondern in elementarer Form abgeschieden. Bei einem C-Gehalt von 15,5% in Versuch a wurden beide Parallelversuche abgebrochen, weil die mit Erreichung der C-Kurve zusammenhängende Kohlenstoffabscheidung eine Verschiebung der Gleichgewichtslage nicht mehr erwarten ließ.

Beim Ausbau des Bodenkörpers zeigte sich, daß die nach den Gleichgewichtsmessungen erwartete C-Abscheidung tatsächlich sowohl auf dem Bodenkörper selbst wie auf dem Schiffchenmaterial stattgefunden hatte.

3. Versuche bei 800° C.

Die Ergebnisse der Versuche bei 800° sind in den Tabellen 6a u. 6b (Z. anorg. u. allg. Ch. 203 (1931) 173, 174) und in Fig. 5 dargestellt. Hier finden sich die gleichen charakteristischen Kurvenzüge der vorhergehenden Chromschaubilder wieder. Die Tempera-

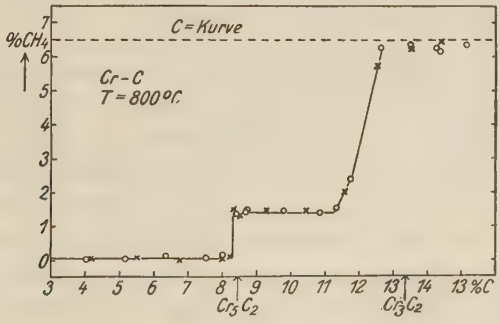


Fig. 5 ○ = Versuch a
× = Versuch b

turerhöhung auf 800° C steigerte die Geschwindigkeit der Reaktion des Chroms mit CH_4 so sehr, daß bis zum 1. Phasenwechsel die Methanspaltung in 5 Stunden bereits vollständig war. Auch nach dem 1. Kurvensprung stellt sich das Gleichgewicht in 10 Stunden ein. Die Gleichgewichtslage verschiebt sich von 0,06% auf 1,45% CH_4 und ändert sich erst bei einem C-Gehalt des Bodenkörpers von 11,3%. Von hier an steigt der CH_4-Gehalt der Gasphase proportional der Zunahme des C-Gehaltes im Bodenkörper. Bei 12,65% C erreicht die Isotherme die C-Kurve. Beginn und Richtung des wieder unter einem Winkel von 70° verlaufenden Anstiegs

wurde durch 4 Punkte festgelegt und zeigt in beiden Parallelversuchen beste Uebereinstimmung. In verschiedenen Gleichgewichtslagen wurde durch H_2-Aufgabe die Umkehrbarkeit der Reaktion gezeigt.

Eingehend wurde in Versuch b) der Kurvenverlauf beim Uebergang von der 1. zur 2. Horizontalen untersucht. Nachdem der Bodenkörper bis zu 8,49% aufgekohlt war und sich hier ein Gleichgewicht mit 1,34% CH_4 ergeben hatte, wurde ihm durch Abbau mit H_2 Kohlenstoff in kleinsten Mengen entzogen. Bei 8,33% C lag das Gleichgewicht noch bei 1,5% CH_4, bei 8,32% C dagegen bei 0,3% CH_4. Zur Prüfung auf Gleichgewichtseinstellung wurde bei der letzten H_2-Aufgabe die Einwirkungsdauer des Gases wesentlich verlängert. Durch diese Maßnahme wurde die Verbindungslinie der 1. u. 2. Horizontalen als eine Vertikale mit scharfen Knickpunkten gekennzeichnet.

Beachtenswert ist das Auftreten von CO in Höhe von 0,5% in beiden 800°-Versuchen, sobald sich auf dem Bodenkörper oder dem Schiffchenmaterial freier Kohlenstoff abgeschieden hat. Wolframversuche bei 800° C zeigen unter denselben Bedingungen das gleiche Verhalten. Es erhebt sich nun die Frage: „Woher stammt der zur CO-Bildung notwendige Sauerstoff?"

Als 1. Möglichkeit ergibt sich, daß der Sauerstoff aus Spuren von Cr_2O_3 herrührt, die sich beim Einbau des Chromamalgams gebildet haben können. (Daß die Reduktion von Cr_2O_3 durch freien Kohlenstoff möglich ist und auch bei Temperaturen unter 900° C schon meßbare CO-Drucke gibt, zeigt O. Heußler[29]). Aus dem Verlauf der von ihm dargestellten Druck/Temperaturkurven der Gleichgewichtswerte kann man extrapolieren, daß auch schon bei 800° CO-Drucke von gleicher Größenordnung auftreten, wie dem oben angegebenen CO-Wert entspricht.)

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß der elementare Kohlenstoff mit SiO_2 der Aloskamasse reagiert hat. Von H. Klas wurde darauf hingewiesen, daß bei 900° C die Aloskaschiffchen sich schon recht beträchtlich an den Umsetzungen der C-haltigen Atmosphäre beteiligen. Die vorliegenden Versuche zeigen, daß dies bei 800° C erst dann der Fall ist, wenn elementarer Kohlenstoff vorliegt. CH_4 vermag mit dem an Silizium gebundenen Sauerstoff bis 800° C noch nicht zu reagieren.

[29]) O. Heußler, Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926) 353.

Vor Beendigung des Versuches wurde die Temperatur auf 700° C gesenkt und nochmals Gas aufgegeben. Die Analyse ergab 14,2% CH_4, also auch einen Wert der C-Kurve.

4. Auswertung der Chromversuche.

Uebereinstimmend zeigen die Schaubilder der isotherm und isobar durchgeführten Aufbauversuche des Cr/C-Systems Kurvenzüge, die sich in 3 Horizontale gliedern, welche bei 8,3% C eine Vertikale, zwischen 11,5 und 12,5% C eine schräg ansteigende Linie verbindet.

Welche Aussagen lassen sich nun an Hand dieser Isothermen unter Berücksichtigung der Gibbs'schen Phasenregel machen 1. über die Bildung von Verbindungen und Mischkristallphasen aus Chrom und Kohlenstoff überhaupt und 2. über den Aufbau der verschiedenen Gleichgewichtslagen?

Da der 1. Kurvenknick bei einer Zusammensetzung des Bodenkörpers erfolgt, welche mit 8,32% (theoret. 8,45%) C dem stöchiometrischen Verhältnisse Cr : C = 5 : 2 entspricht, so darf man daraus schließen, daß dem 1. im Cr/C-System auftretenden Karbid die Formel Cr_5C_2 zukommt. Die beiden festen Phasen, welche die Gibbs'sche Regel für das bivariante Gleichgewicht fordert, wären dann im Konzentrationsbereich der 1. Horizontalen, also unterhalb 8,45% C, metallisches Chrom und das Karbid Cr_5C_2. Damit würde die Angabe von Ruff u. Föhr bestätigt, die in Chromkohlenstofflegierungen unterhalb 8,5% C durch Rückstandsanalyse stets nur ein Karbid, nämlich das Cr_5C_2, gefunden hatten, und würden wohl die Zweifel beseitigt, die Kraiczek u. Sauerwald noch an der Existenz des Karbides Cr_5C_2 hegen.

Nach den Arbeiten von Ruff u. Föhr, Kraiczek u. Sauerwald soll nun in dem binären Cr/C-System metall. Chrom allein nicht auftreten können. Aus dem Vorhandensein von „Tannenbaumkristallen" schließen sie auf ein Mischkristallfeld. Infolge der tiefen Gleichgewichtslage der 1. Horizontalen bei den benutzten Versuchstemperaturen läßt sich über die Existenz eines Lösungsgebietes unterhalb 1% C keine Aussage machen. Vielleicht ist es möglich, bei tieferen Temperaturen, etwa bei 400 oder 500° durch Kohlung mit CH_4-armem Mischgas dasselbe aufzudecken.

Besteht die Annahme eines Mischkristallfeldes zu recht, dann sind wohl als feste Phasen im Bereich der 1. Horizontalen (Cr . Cr_5C_2) u. Cr_5C_2 anzunehmen.

Bereits Ruff und Föhr hielten die von Moissan als Verbindung charakterisierte Legierung mit 5,45% C für ein heterogenes, aus

Eutektikum und Karbid bestehendes Gebilde, das außerdem in Form goldgelber Nadeln Nitrid enthalte.

Vorliegende Versuche widersprechen auch dem von Moissan angegebenen Karbid Cr_4C, welches Westgren u. Phragmén auch röntgenologisch nachzuweisen suchten, wenigstens in dem untersuchten Temperaturintervall. Die Bildung eines solchen Karbides würde sich nämlich in einem Sprung auf der 1. Horizontalen unterhalb 8,3% C geäußert haben. Neuerdings sind Kraiczek u. Sauerwald zu demselben Ergebnis gekommen.

Schwieriger ist die Aufklärung der Phasenverhältnisse auf der 2. Horizontalen, die nicht bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung des Bodenkörpers endet. Als feste Phasen treten hier Cr_5C_2 und eine an Cr_5C_2 gesättigte Mischkristallphase auf, über deren Zusammensetzung die bisherigen Versuchsergebnisse eine bestimmte Aussage nicht zulassen. Die eine Komponente der festen Lösung ist gewiß Cr_5C_2, die andere ist nun entweder elementarer Kohlenstoff oder ein höheres Karbid. Die Sättigungsgrenze der festen Lösung liegt bei einer Zusammensetzung des Bodenkörpers, die dem Karbid Cr_7C_4 recht nahe kommt (theoret. 12% C). Auf anderem Wege ist dieses Karbid aber noch nicht gefunden worden. Größere Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, daß es sich bei dem an der festen Lösung beteiligten höheren Karbid um die Verbindung Cr_3C_2 (theoret. 13,34% C) handelt, welche von O. Ruff analytisch ziemlich sicher nachgewiesen wurde und von Westgren u. Phragmén röntgenologisch bestätigt wird. Dann lägen auf der 2. Horizontalen Cr_5C_2 und ein Mischkristall ($Cr_5C_2 \cdot Cr_3C_2$), auf der ansteigenden Linie nur der Mischkristall ($Cr_5C_2 \cdot Cr_3C_2$) als feste Phase vor.

Die Annahme eines Mischkristallfeldes deckt sich mit dem Befund von Kraiczek u. Sauerwald, nach deren Angaben in dem Intervall von 8,32—9,9% C entweder eine lückenlose Mischkristallreihe oder eine Reihe von Mischkristallen mit Mischungslücke von 8,82—9,2% C auftritt. Weiter sollen die Mischkristalle — das wird durch einen thermischen Effekt bei 1465° angedeutet — eine Umwandlung erfahren. Es darf natürlich bei der Verschiedenheit der Versuchstemperaturen eine Aenderung in den Mischungsverhältnissen nicht außer Acht gelassen werden, obgleich die Löslichkeit zwischen 700 u. 800° keine Aenderung erfährt.

Aus dem horizontalen Verlauf der Isothermen in dem C-Konzentrationsbereich von 8,45 -11,35% geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß es weder ein Karbid Cr_7C_3, welches Westgren mit dem

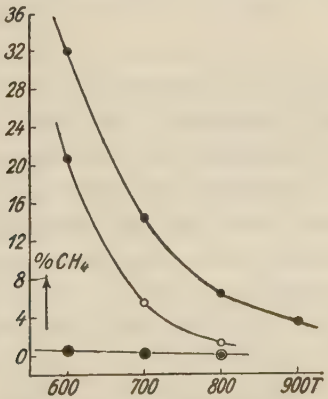
Ruff'schen Cr_5C_2 identifizierte, noch ein Cr_2C, über dessen Existenz weder Ruff noch Kraiczek eine genaue Auskunft geben können, in dem untersuchten Temperaturintervall gibt.

Noch ungedeutet sind die im Vergleich zur Lage der 2. Horizontalen bei höheren Temperaturen zu hohen CH_4-Werte bei 600° C oberhalb 8,5% C. Wahrscheinlich handelt es sich hier gar nicht um Gleichgewichte, sondern um „stationäre Zustände". Es ist leicht möglich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im Cr_5C_2 bei 600° C so gering ist, daß es oberflächlich zu einer Anhäufung desselben kommt. Der Kohlenstoff vermag nur langsam mit dem 1. Karbid zu reagieren, infolgedessen verzögert sich die Ausbildung der stabilen Gleichgewichtslage.

Wir haben hier weiter einen Anhaltspunkt dafür, daß die Kohlung des Chroms und seiner Karbide auch ohne Gasphase mit elementarem Kohlenstoff erfolgen kann. Das ist bei allen Metallen der Fall, bei denen der C-Dampfdruck ihrer Karbide geringer als der des freien Kohlenstoffs ist. Bei Karbiden mit höherer C-Tension gelingt eine Kohlung nur mit Hilfe eines Gases, dessen C-Partialdruck größer ist als dem freien Kohlenstoff entspricht.

Ruff hat auf Grund erhöhter C-Löslichkeit der Cr_3C_2-Schmelze bei Temperaturen oberhalb 2250° C die Ansicht ausgesprochen, daß ein Karbid CrC möglich sei. Nach vorliegenden Untersuchungen müßte es sich bei den Versuchstemperaturen schon um ein metastabiles Karbid handeln, dem eine höhere C-Tension als reinem Kohlenstoff zukommt.

Betrachtet man den CH_4-Gehalt der horizontalen Kurven in Abhängigkeit von der Temperatur, so ergibt sich, wie Fig. 6 zeigt,



● = C-Kurve ◎ = Cr_5C_2/Cr ○ = Cr_5C_2/Mischkr. Cr—C, p = 760 mm Hg.

Fig. 6

deutlich ihre Konvergenz bei höheren Temperaturen. Bei 900° C etwa wird die 2. Horizontale mit der 1. zusammenfallen, die C-Tension der Mischkristallphase wird sich von der des Cr_5C_2 nicht mehr unterscheiden. Vielleicht wird sich dann nur noch ein Karbid, das Cr_3C_2, bilden können.

5. Thermochemisches.

Der Verlauf der Reaktionsisothermen gestattet schließlich über den thermochemischen Charakter der Karbidbildung aus Chrom und Kohlenstoff bestimmte Angaben zu machen.

Theoretische Ueberlegungen ergeben, daß es sich bei der Karbidbildung aus Metall und Kohlenstoff in allen Fällen um exotherme Reaktionen handelt, wenn der Temperaturkoeffizient von Kp des CH_4/H_2-Gleichgewichtes über Karbid kleiner ist als der des therm. CH_4-Gleichgewichtes in demselben Temperaturintervall. Im umgekehrten Falle verläuft die Reaktion endotherm. Da das CH_4/H_2-Gleichgewicht über Cr_5C_2 zwischen 600 und 800° C im Gegensatz zum therm. CH_4/H_2-Gleichgewicht kaum temperaturabhängig ist, folgt, daß die Reaktion $5\,Cr + 2\,C \rightleftharpoons Cr_5C_2$ exothermen Charakter trägt.

Mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisochoren:

$$\left(\frac{d\ \ln\ Kp}{d\ T}\right)_p = \frac{Q}{R\,T^2}$$

lassen sich die Wärmetönungen von Gleichgewichtsreaktionen berechnen, wenn wenigstens bei 2 Temperaturen die Gleichgewichtskonstanten (Kp) bekannt sind und Q sich in dem untersuchten Temperaturintervall nicht ändert. T = abs. Temperatur, R = Gaskonstante.

Die Wärmetönung der Reaktion $5\,Cr + 2\,CH_4 \rightleftharpoons Cr_5C_2 + 2\,H_2$ läßt sich mittels der Reaktionsisochoren nicht berechnen, weil bei der Analyse der entsprechenden Gleichgewichte kaum nennenswerten CH_4-Gehaltes Analysenfehler zu sehr ins Gewicht fallen.

Dagegen gelingt es leicht, die Wärmetönung bei der Reaktion, welche die 2. Horizontale veranschaulicht, also unter gewissen Einschränkungen bei der Umsetzung: $^3/_4\,Cr_5C_2 + CH_4 \rightleftharpoons {}^5/_4\,Cr_3C_2 + 2\,H_2$, festzustellen. Durch Integration der Reaktionsisochoren zwischen den Grenzen T_2 und T_1 ergibt sich:

$$Q = \frac{4{,}584 \cdot \log \frac{Kp_2}{Kp_1} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

Die Logarithmen der nach der Gleichung $Kp = \frac{(1-x)^2 \cdot P}{x}$ berechneten Gleichgewichtskonstanten des CH_4/H_2-Gleichgewichtes der 2. Horizontalen ergeben folgende Werte:

bei 600° (873° abs.) $\log Kp_1 = 0{,}473$
bei 700° (973° abs.) $\log Kp_2 = 1{,}214$
bei 800° (1073° abs.) $\log Kp_3 = 1{,}829$.

Setzt man diese Logarithmenwerte mit den entsprechenden abs. Temperaturen in die obige integrierte Formel ein, so ergibt sich für die Wärmetönung $Q_1' = -28\,850$ cal, $Q_1'' = -29\,430$ cal, im Mittel also $Q_1 = -29\,140$ cal.

Da die Wärmetönung Q_2 des rein therm. Gleichgewichtes $CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ bekannt ist[30]), sie beträgt — 21 206 cal, so läßt sich auch die Wärmetönung der Reaktion zwischen Cr_5C_2 und elementarem Kohlenstoff leicht errechnen, indem man die Wärmetönung der therm. CH_4-Spaltung von der des CH_4-Zerfalls über Karbid in Abzug bringt:

$$\begin{array}{rl} \frac{3}{4}Cr_5C_2 + CH_4 \rightleftharpoons & \frac{5}{4}Cr_3C_2 + 2H_2 - Q_1 \\ -CH_4 \rightleftharpoons & -C \pm 2H_2 \mp Q_2 \\ \hline \frac{3}{4}Cr_5C_2 + C \rightleftharpoons & \frac{5}{4}Cr_3C_2 - (Q_1 - Q_2) \end{array}$$

$Q_1 - Q_2 = 7934$ cal.

Die Wärmetönung der Umsetzung zwischen Cr_5C_2 und C beträgt also — 7934 cal. Es handelt sich also um eine endotherme Reaktion.

III. Das System Wolfram-Kohlenstoff.

1. Versuche bei 700° C.

Das Zahlenmaterial findet sich in Tab. 7a u. 7b der Z. anorg. u. allg. Ch. 203 (1931) 177, 178.

Der CH_4-Zerfall über Wolfram erfolgt schon von Beginn der Kohlung an nicht so weitgehend wie beim Chrom und gleichfalls nicht mit derselben Intensität. (Hier kann natürlich der durch verschiedene Herstellungsweise der Metalle bedingte Unterschied in der Korngröße des Bodenkörpers eine Rolle spielen.) Fig. 7 zeigt, daß die 1. Analysenwerte wiederum etwas höher als die folgenden liegen. Als niedrigster Wert ergibt sich auf der 1. Horizontalen von der CH_4-Seite her 1,3% CH_4, von der H_2-Seite 1,02%, das Mittel beider Einstellungen beträgt 1,15% CH_4 und soll als Gleichgewichtslage angenommen werden. Bei 2,1% C im Bodenkörper des Versuches a und 2,43% C in Versuch b läßt die sprunghafte Ver-

[30]) R. Schenck, Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927) 179, 323.

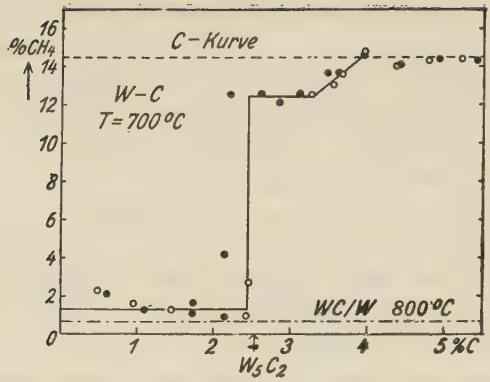


Fig. 7 ● = Versuch a
○ = Versuch b.

schiebung der CH_4-Konzentration in der Gasphase bis auf 12,58% einen Phasenwechsel erkennen. Beginn und Winkel des Anstieges wurden durch Entkohlung des Bodenkörpers mit H_2 festgelegt. Um eine sichere Gewähr für Gleichgewichtseinstellung zu haben, wurde absichtlich mit der Gasabnahme nach der H_2-Zufuhr mehrere Tage gewartet. Der Abbau zeigt, daß der Anstieg von der 1. zur 2. Horizontalen fast senkrecht erfolgt. Weitere Erhöhung der C-Konzentration des Bodenkörpers über 3,11% C hinaus ergab eine weitere Erhöhung der CH_4-Konzentration der Gasphase. Der CH_4-Gehalt ändert sich proportional der C-Konzentration des Bodenkörpers bis bei 3,9% C die C-Kurve erreicht wird. Weitere CH_4-Zufuhr bewirkt nur noch Abscheidung von freiem Kohlenstoff. Deshalb wurden bei 5,41% C im Wolfram die Versuche abgebrochen.

2. Versuche bei 800° C.

Die Versuchsdaten finden sich in Tab. 8a u. 8b der Z. anorg. u. allg. Ch. 203 (1931) S. 178/179.

Abgesehen von der durch Temperaturerhöhung verursachten Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der weiteren Senkung des CH_4-Gehaltes in der Gasphase auf 0,75% unterscheiden sich diese Versuche von den bei 700° C ausgeführten ganz wesentlich. Als im Gebiet von 1,7—3,5% C der Bodenkörper mit Mischgas aufgekohlt wurde, um durch Zufuhr kleinster C-Mengen den 1. Anstieg schon durch Aufbau möglichst genau festzulegen, blieb der bei 700° im gleichen C-Konzentrationsgebiete 2 mal beobachtete Phasenwechsel aus, wie Fig. 8 erkennen läßt. Die Isotherme zeigt auch bei Kohlung mit 100%igem CH_4 weiter horizontalen Verlauf bis zu einem C-Gehalt des Metalles von 6%. Hier verursacht ein Phasen-

wechsel eine Hebung der Gleichgewichtslage auf 6,6% CH_4. Beginn und Ende des Anstieges ließ sich wiederum durch Entkohlung mit H_2 festlegen.

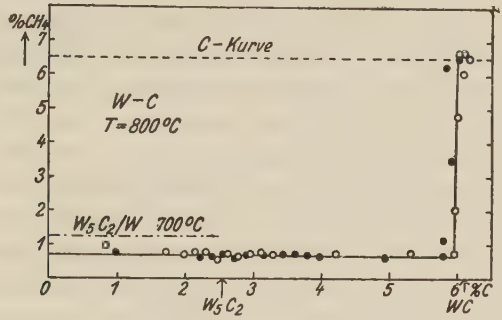


Fig. 8 ● = Versuch a
○ = Versuch b.

Auf eine Erscheinung, die für den Mechanismus der Kohlung bedeutungsvoll zu sein scheint, muß noch hingewiesen werden. Im Parallelversuch b) hatte sich schon bei 5,83% C ein Gleichgewicht der C-Kurve eingestellt. Es wurde vermutet, daß, durch zu langsame C-Diffusion in den festen Phasen bedingt, sich freier Kohlenstoff auf dem Bodenkörper abgeschieden habe und ein stationärer Zustand die wirkliche Gleichgewichtslage verdecke. Durch H_2 sollte nun die Oberfläche aufgelockert und dem Kohlenstoff Gelegenheit gegeben werden, leichter in den Kern zu diffundieren.

Nach der H_2-Aufgabe trat zunächst eine auffallende Kontraktion ein, der Druck im Reaktionsraum sank von 839 auf 790 mm, d. h. unter Methanbildung, dann setzte eine rückläufige Reaktion ein, wobei der Druck wieder auf 812 mm stieg. Daraus muß man schließen, daß sich auch von der H_2-Seite her zunächst ein Gleichgewicht der C-reicheren Oberfläche einstellte und erst dann, als der Bodenkörper völlig gleichmäßige Zusammensetzung aufwies, das stabile Gleichgewicht des Systems sich einstellte. Die Analyse ergab bei 5,8% C 1,13% CH_4, bei 5,79% C nur noch 0,68% CH_4. Bei weiterer Aufkohlung mit Mischgas ergab sich gute Uebereinstimmung beider Parallelversuche.

Nachdem sich mehrmals Gleichgewichte der C-Kurve ergeben hatten, war nach den vorausgehenden Versuchen keine Aussicht vorhanden, noch höhere Karbide, sofern solche überhaupt existieren, zu fassen. Deshalb konnten die Versuche abgebrochen werden.

3. Mechanismus der Zementation.

Das eigenartige Verhalten des Bodenkörpers beim Phasenwechsel, wie es besonders deutlich der Wolframversuch b) bei 800°

und die 600° - Versuche mit Chrom zeigten, gibt Veranlassung, dem Mechanismus der Gaskohlung besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Mehrfach aufgenommene Zeit/Druckkurven der CH_4-Spaltung zeigen bei C-freien oder schwach zementierten Bodenkörpern logarithmischen Verlauf, bei stärkerer Kohlung aber, besonders nach einem Phasenwechsel ist dieses nicht mehr der Fall. Bis zum CH_4/H_2 - Verhältnis, das der C-Kurve entspricht, zerfällt das Methan, wohl katalytisch beschleunigt, sehr schnell, Die weitere CH_4-Dissoziation erfolgt bei annähernd konstanter Geschwindigkeit sehr langsam und entspricht wohl der Umsetzung des elementar abgeschiedenen Kohlenstoffs mit dem Bodenkörper. Auf den letztgenannten Vorgang, den zunächst nach der Gasaufgabe die katalytische CH_4-Spaltung stark überlagert, sei etwas näher eingegangen.

Ihn beeinflußt maßgebend die Affinität der Reaktion, die Temperatur, die Gitterkonstanten, die Korngröße und nicht zuletzt der Kohlungsgrad des Bodenkörpers. Oberflächenschichten können mit primär — als Folge der katalytischen CH_4-Spaltung — frei abgeschiedenem Kohlenstoff sich in kurzer Zeit umsetzen. Mit fortschreitender Kohlung aber verlängert sich der Weg, den der Kohlenstoff bis zu reaktionsfähigen Stellen zurücklegen muß. Das wird sich in besonderer Weise beim Phasenwechsel bemerkbar machen. Hier muß im Gleichgewichtsfall der gesamte Bodenkörper, Oberfläche wie Kern, homogene Zusammensetzung aufweisen. Geht nun die C-Diffusion oder seine Umsetzung langsamer vonstatten als die Abscheidung aus der Gasphase, so muß es an der Oberfläche des Bodenkörpers zur C-Anhäufung oder Bildung höherer Karbide kommen, ohne daß dieser Zustand der Gleichgewichtslage entspricht. Das kann aber nicht ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der Gasphase sein, die sich stets nach der Phase höchster C-Tension richtet. Es handelt sich in Bezug auf das Gesamtsystem hier natürlich nur um einen „stationären Zustand". Läßt man dem C-Austausch genügend Zeit, dann muß sich schließlich auch die stabile Gleichgewichtslage ausbilden. Durch Auflockerung mit H_2 läßt sich nun, wie oben beschrieben, die gleichmäßige Durchkohlung des Bodenkörpers erleichtern.

4. Polythermer Aufbau des W-C Systems.

(S. Tab. 9a u. 9b der Z. anorg. u. allg. Ch. 203 (1931) S. 182.)

Die Verschiedenheiten zwischen den 700 u. 800°-Versuchen führten zu der Annahme, daß diese Abweichungen auf einen Umwandlungspunkt zurückzuführen seien. Um über die Lage dieses Punktes

Näheres zu erfahren, war es notwendig, die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslagen eingehender zu untersuchen.

Bei 2,73% C und 773° enthielt die Gasphase noch 3,85% CH_4, der vermutete Umwandlungspunkt konnte also noch nicht überschritten sein. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 790° und Aufkohlung bis 2,96% C dagegen sank der CH_4-Gehalt in der Gleichgewichtslage auf 0,7%. Die Zusammensetzung der Gleichgewichtsatmosphäre war also die gleiche wie die bei 800° C und gleicher C-Konzentration. Als bei neuer C-Zufuhr nun die Temperatur auf 760° gesenkt wurde und ein Gleichgewicht der 2. Horizontalen, dessen CH_4-Gehalt jedenfalls über 4% liegt, zu erwarten stand, ergab die Analyse überraschender Weise einen CH_4-Gehalt von nur 0,85%, der sich auch bei weiterer Temperaturverschiebung auf 700° C nicht erhöhte, während bei gleicher C-Konzentration beim isothermen Aufbau bei 700° die Gasphase doch 12,5% CH_4, auch bei der Gleichgewichtseinstellung von der H_2-Seite her enthalten hatte.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die niederen Wolfram-Karbide sich nur dann herstellen lassen, wenn man dauernd unterhalb eines gewissen Temperaturpunktes, der zwischen 773 u. 790° C liegt, arbeitet.

5. Auswertung der Wolframversuche.

Welche Aussagen lassen sich nun auf Grund vorliegender Versuchsergebnisse über Verbindungs- und Mischkristallbildung im W/C-System machen?

Der 1. Phasenwechsel, durch den scharfen Knick der Isothermen angedeutet, erfolgt in den 700°-Versuchen bei 2,14 bzw. 2,43% C im Bodenk. In beiden Fällen hat dieser eine stöchiometrische Zusammensetzung. 2,14% C würde einem Karbid W_3C, 2,43% (theoret. 2,54%) einem Karbid W_5C_2 entsprechen. Nach den Ausführungen, die oben über den Kohlungsmechanismus gemacht worden sind, kann es sich aber nur um das W_5C_2 handeln, das somit ein Analogon zu Cr_5C_2 darstellen würde. Phasentheoretisch ist es nämlich unmöglich, daß sich noch Gleichgewichte des W_3C einstellen, wenn der C-Gehalt des Bodenkörpers bereits größer ist als diesem Karbid entspricht. Deshalb muß man schon die Gleichgewichte der 1. Horizontalen einem C-reicheren Karbid als dem W_3C zuordnen. Der Grund für den verfrühten Anstieg in Versuch a) ist vielleicht in der Vorbehandlung des Bodenkörpers zu suchen. Seine Nachreduktion wurde nämlich bei 1000° C vorgenommen, wodurch leicht eine Sinterung und damit Kornvergrößerung eingetreten sein kann.

Das Auftreten eines trivarianten Gleichgewichtes beim Uebergang von der 2. Horizontalen zur C-Kurve veranschaulicht die Existenz einer Mischkristallphase, bestehend aus W_5C_2 und einem höheren Karbid oder Kohlenstoff. Ob es sich dabei um das von Ruff vermutete W_2C oder W_3C_2 handelt, kann auf Grund vorliegender Versuchsergebnisse nicht entschieden werden. Gegen das anfangs vermutete W_2C (theoret. 3,16% C) spricht, daß der Anstieg der Kurve später und zwar bei 3,25% C beginnt.

Somit lägen auf der untersten Horizontalen als feste Phasen W neben W_5C_2, auf der 2. Horiz. W_5C_2 und eine an W_5C_2-gesättigte Mischkristallphase (W_5C_2 . Wx . Cy) oder (W_5C_2 . C), auf der schräg ansteigenden nur dieser Mischkristall vor. Sobald die C-Kurve erreicht wird, tritt als 2. feste Phase neben der an Kohlenst. gesättigten festen Lösung freier Kohlenstoff auf.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei 800° C. Das Fehlen jeglichen Knickpunktes in dem C-Konzentrationsbereich zwischen 2 und 4% deutet darauf hin, daß hier keine Phasenänderung stattgefunden hat. Der 1. und einzige Sprung erfolgt bei 6% C. Hier hat der Bodenkörper die stöchiometrische Zusammensetzung WC (theoret. 6,12% C). Daraus folgt, daß bei 800° niedere Karbide sich nicht gebildet haben, bzw. nicht beständig sind, und als einzige feste Phase neben Wolfram nur das Karbid WC auftreten kann.

Eine Löslichkeit von C in WC, wie sie Hilpert u. Ornstein (l. c.) angaben, besteht bei 800° C nicht, das zeigt der steile Anstieg von der 1. Horizontalen zur C-Kurve. Zweifellos hat die von Hilpert u. Ornstein hergestellte Wolframlegierung mit 7,64% C neben WC noch viel freien Kohlenstoff enthalten und ist nicht als eine Verbindung von der Formel W_3C_4 anzusprechen.

Welche Rückschlüsse erlauben nun die zur Auffindung des vermuteten Umwandlungspunktes angestellten Versuche? Aus den CH_4-Werten der Gleichgewichte ergibt sich, daß bei 773° das niedere Karbid W_5C_2 und die Mischkristallphase, bei 790° dagegen neben W nur WC als feste Phasen vorliegen. Aus der Tatsache nun, daß bei Erniedrigung der Temperatur unterhalb des Punktes, wo die Umlagerung sich vollzogen haben mußte, es nicht gelang, das niedere Karbid bzw. die Mischkristallphase zurückzuerhalten — denn statt 12,5% CH_4 enthielt die Gasphase nur 0,84 bzw. 0,77% und selbst nach 7tägigem Warten war keine Aenderung in der Zusammensetzung der Gasphase festzustellen —, muß man notwendigerweise schließen, daß es sich bei dieser Erscheinung nicht um einen Fall enantiotroper Polymorphie handeln kann. Viel-

mehr muß man annehmen, daß es sich bei den bei 700° aufgebauten festen Phasen, W_5C_2 und feste Lösung, nur um metastabile Gebilde handelt, die etwa bis 770° beständig sind. Oberhalb dieser Temperatur ist die Geschwindigkeit ihres Zerfalls größer als die ihrer Bildung, sodaß es nicht gelingt, sie zu erhalten. Sobald erst einmal Keime der stabilen festen Phase vorliegen, geht das metastabile System sogleich in die stabile Gleichgewichtslage über, für die das Karbid WC charakteristisch ist. Eine Rückverwandlung aus der stabilen in die metastabile Gleichgewichtslage ist nicht möglich. Auch bei 700° C stellt das WC gegenüber W_5C_2 die beständigere Verbindung dar.

Wenn sich trotzdem unterhalb 770° C das W_5C_2 und die Mischkristallphase bilden kann, so weist das darauf hin, daß bei tieferen Temperaturen metastabile Phasen einmal eine größere Bildungsgeschwindigkeit als die stabilen haben und 2. auch eine relativ große Beständigkeit aufweisen. Das W/C-System nimmt in dieser Beziehung keine Sonderstellung ein. Zeigt doch z. B. auch das Fe/C-System ein gleiches Verhalten, wie oben eingehend gezeigt wurde.

Wahrscheinlich hätte sich bei genügend langer Wartezeit beim isothermen Aufbau des W/C-Systems auch bei 700° C schließlich die stabile Gleichgewichtslage ausgebildet.

Zur weiteren Aufklärung der Karbidbildung wäre es zweckmäßig, in dem Konzentrationsgebiet der niederen Karbide die Kohlung des Wolframs mit einem Mischgas vorzunehmen, dessen Methangehalt unter dem der Gleichgewichtslage der niederen Karbide liegt. Es würde sich dann zeigen, ob überhaupt eine Kohlenstoffaufnahme erfolgt und sich gleich die auch bei 700° stabile WC-Phase bildet.

In thermochemischer Beziehung gestatten die Versuchsergebnisse nur die qualitative Aussage, daß es sich bei der Bildung des Karbides WC um eine stark exotherme Reaktion handelt. Die Bildungswärmen auch der metastabilen Phasen lassen sich erst berechnen, wenn die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslagen eingehender untersucht ist.

Zusammenfassung :

1. Es wurde eine neue Methode angegeben, die es ermöglicht, durch isothermen Aufbau von Metallkohlenstofflegierungen mit CH_4 Einblick in die Zusammensetzung der festen Phasen überhaupt, insbesondere in die Karbid- und Mischkristallbildung zu bekommen.

2. Die Methode wurde bei 760 und 800° C an Hand des Fe/C-Systems, das aus thermisch-analytischen Untersuchungen bekannt ist, überprüft. Es ergab sich gute Uebereinstimmung mit dem Fe/C-Diagramm.
3. Es wurde der Einfluß von MgO auf die Zementation des Eisens untersucht und festgestellt, daß die durch den Zusatz bewirkte „Verdünnung" des Eisens Karbidbildung in großem Umfange unmöglich macht. Auf die CH_4/H_2-Gleichgewichtslage selbst hat der MgO-Zusatz keinen Einfluß.
4. Im Cr/C-System wurde bei den Temperaturen zwischen 600 und 800° C in Legierungen unterhalb 8,5% C nur das Karbid Cr_5C_2 gefunden. Bei C-Konzentrationen zwischen 8,5 und 11,5% tritt Cr_5C_2 und eine Mischkristallphase auf, die neben Cr_5C_2 entweder ein höheres Karbid oder Kohlenstoff als 2. Komponente enthält. Die Mischkristallphase vermag C bis zu 12,5% anzureichern. Das höhere Karbid hat wahrscheinlich die Zusammensetzung Cr_3C_2. Die Karbide Cr_4C, Cr_7C_3 und Cr_2C wurden in dem untersuchten Temperaturintervall nicht gefunden.
5. Die Untersuchungen des W/C-Systems ergaben als einzige stabile Phase zwischen 700 u. 800° C das Karbid WC. Dieses vermag Kohlenstoff nicht zu lösen. Bei 700° C wurde das Karbid W_5C_2 und eine Mischkristallphase gefunden, deren Zusammensetzung sich nicht genau ermitteln ließ. Beide Phasen sind metastabil und nur unterhalb etwa 770° C beständig. Die Karbide W_3C u. W_3C_2 wurden in dem untersuchten Temperaturgebiet nicht gefunden.
6. Die H_2-Diffusion durch keramisches Material wurde untersucht. Es zeigte sich, daß sowohl Pythagorasmasse wie glasiertes Porzellan oberhalb 700° H_2 austreten läßt. Beim Porzellan ist die Diffusion größer als bei der Pythagorasmasse.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. phil., Dr .med h. c. Dr. - Ing. e. h. R. Schenck für mannigfache Förderung und wertvolle Anregungen bei der Anfertigung vorliegender Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, welche durch Bereitstellung umfangreicher Mittel die Ausführung der Arbeit überhaupt ermöglichte, sei nicht minder gedankt.

Lebenslauf.

Am 16. April 1905 wurde ich, Fritz Kurzen, als Sohn des Oberpostsekretärs Josef Kurzen zu Warburg (Westf.) geboren. Dortselbst besuchte ich 4 Jahre die Volksschule und 9 Jahre das humanistische Gymnasium, welches ich März 1924 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom S.-S. 1924 bis Herbst 1926 war ich bei der Philos.-Naturw. Fakultät der Universität Münster immatrikuliert und widmete mich dem Studium der Chemie, Physik und Botanik. Herbst 1926 bestand ich in Münster das 1. Verbandsexamen. W.-S. 1926/27 und S.-S. 1927 studierte ich an der Universität Berlin und bestand dort Herbst 1927 das 2. Verbandsexamen. Von November 1927 bis Dez. 1929 beschäftigte ich mich unter Leitung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Schenck im Chem. Institut der Universität Münster mit der Anfertigung vorliegender Doktorarbeit.

Meine akademischen Lehrer waren in Münster: R. Schenck, G. Schmidt, Benecke, Ley, Ott, Busz, Fricke, Kratzer, Krafft, v. Lilienthal, Gluud, Daniel, Danneel, Wagner;

in Berlin: Schlenk, Bodenstein, Leuchs, Hahn, Meitner, Tiede, L. Wolf, Großmann, Paneth, H. Pringsheim, Riesenfeld, Eggert, Freundlich, Günther, A. Goldschmidt, A. Liebert.